

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4656968号
(P4656968)

(45) 発行日 平成23年3月23日 (2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日 (2011.1.7)

(51) Int.Cl.

F I

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 B

B 4 1 M 5/50 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

B 4 1 M 5/52 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2005-55698 (P2005-55698)
(22) 出願日 平成17年3月1日 (2005.3.1)
(65) 公開番号 特開2006-239920 (P2006-239920A)
(43) 公開日 平成18年9月14日 (2006.9.14)
審査請求日 平成19年9月20日 (2007.9.20)

(73) 特許権者 000005980
三菱製紙株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(72) 発明者 荒井 隆夫
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内
(72) 発明者 宮地 宣昌
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱
製紙株式会社内

審査官 神尾 寧

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基紙に下塗り層を設けた支持体上に、平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダーを含有するインク受容層を有するインクジェット記録材料であって、前記支持体の透気度が200秒以上であり、かつ前記基紙と前記インク受容層との間に、前記ケト基を有する樹脂バインダーの架橋剤としてジヒドラジド化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録材料に関し、更に詳しくは、インク受容層のひび割れや折り割れがなく、フォトライクな高い光沢を有し、かつインク吸収性に優れ、再資源化の適性を有するインクジェット記録材料に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、紙、塗工紙、樹脂がラミネートされた紙、樹脂フィルム等の支持体上にインク受容層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】

紙、塗工紙にインク受容層を設ける記録材料は、光沢を付与するために受容層をキャス

ト処理したインクジェット記録材料が提案されている。キャスト塗被紙はカレンダー処理された印刷用塗被紙に比較して、高い光沢と平滑性を有し、優れた印刷品質が得られることから、高級印刷物等の用途に利用されているが、インクジェット記録材料に利用した場合、種々の問題を抱えている。即ち、一般にキャスト塗被紙は、その塗被層を構成する組成物中の成膜性物質がキャストコータの鏡面ドラム表面形状を転写することにより高い光沢を得る。他方、この成膜性物質が成膜際に塗被層の多孔性が失われ、インクジェット記録時のインキの吸収を極端に低下させる等の問題を抱えている。このインキ吸収性を改善するには、キャスト塗被層がインキを容易に吸収できるようなポーラスな構造にすることが重要であり、そのためには成膜性物質の量を減らすことが必須となる。成膜性物質の量を減らすと、結果として白紙光沢が低下してしまい、インクジェット記録材料としての印字品質を低下することになる。以上のことから、受容層をキャスト処理したインクジェット記録材料の光沢とインクジェット記録（印字）適性の両方を同時に満足させることが極めて困難であるのが現状である。

10

【 0 0 0 4 】

樹脂がラミネートされた紙や樹脂フィルムにインク受容層を設ける記録材料は、樹脂がインク受容層の塗布の際に塗布液を吸収し変形することがないため、インク受容層の塗布後に、キャスト処理などの表面処理を施すことなく、十分な光沢性および平滑性を得ることができる。インク受容層には、種々の構成が提案されているが、インク受容層は、2つのタイプに大別される。1つのタイプは、水溶性ポリマーを主成分とするインク受容層であり、もう一つのタイプは無機顔料と樹脂バインダーを主成分とするインク受容層である。

20

【 0 0 0 5 】

前者のタイプのインク受容層は、水溶性ポリマーが膨潤することによってインクを吸収するもので、膨潤タイプ（あるいはポリマータイプ）と呼ばれる。ポリマータイプのインク受容層は、連続的な均一な被膜となるので光沢に優れるが、インク吸収性（インク吸収速度；印字後の乾燥速度）が劣る。かかる欠点は、近年のインクジェットプリンターの高速化・高画質化に伴い、時間あたり、あるいは面積あたりのインク量の増加に対して、致命的な問題となっており、対応することが難しい。

【 0 0 0 6 】

無機顔料と樹脂バインダーを主成分とするインク受容層は、空隙タイプと呼ばれ、インク吸収性は優れるが光沢が劣る傾向にある。近年、インク吸収性と光沢の両方に優れる記録材料が要望されており、顔料として極微細な無機微粒子を使用した空隙タイプの記録材料が提案されている。例えば、平均二次粒子径が500nm以下まで粉碎・分散した気相法シリカや湿式法シリカ等をインク受容層の顔料として用いることが提案されている。例えば、特許文献1に例示されるように、気相法シリカの使用例が挙げられ、特許文献2には粉碎した沈降法シリカの使用例が、特許文献3には粉碎したゲル法シリカの使用例が開示されている。また、特許文献4にアルミナやアルミナ水和物を用いた記録材料が開示されている。

30

【 0 0 0 7 】

しかし、上記したような無機微粒子を使用すると高い光沢が得られる反面、塗布乾燥時に風紋（乾燥ムラ）やひび割れ等の表面欠陥が発生しやすくなる。特に、樹脂がラミネートされた紙や樹脂フィルム上にインク受容層を設けた場合、インク受容層以外がインクを吸収できないため、インク受容層のインク吸収性が重要である。従って、インク受容層の空隙率及び空隙容量を高めるために、インク受容層は多量の顔料と低比率のバインダーで構成する必要があり、その結果、インク受容層の塗布・乾燥時に風紋及びひび割れが益々発生しやすくなる問題を有する。

40

【 0 0 0 8 】

近年、環境負荷の観点で、廃棄物の再資源化が、製品に関しても重要な特性となっている。樹脂がラミネートされた紙や樹脂フィルムにインク受容層を設ける記録材料の場合、積層構成の塗布層間の剥離は事実上不可能である。つまり、フィルムあるいは樹脂のラミ

50

ネット層は、紙としての再資源化工程において、資源として利用することも、除去することも困難であり、再資源化が不可能な材料となり、環境負荷に関して、好ましい構成とは言えない。

【特許文献１】特公平３－５６５５２号公報

【特許文献２】特開平９－２８６１６５号公報

【特許文献３】特開２００１－２７７７１２号公報

【特許文献４】特開昭６２－１７４１８３号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

10

本発明の目的は、フォトライクな高い光沢と高いインク吸収性を有し、ひび割れや折り割れが生じず、再資源化の適性を有するインクジェット記録材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明の上記目的は、以下の発明によって基本的に達成された。

基紙に下塗り層を設けた支持体上に、平均二次粒子径が５００ｎｍ以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダーを含有するインク受容層を有するインクジェット記録材料であって、前記支持体の透気度が２００秒以上であり、かつ前記基紙と前記インク受容層との間に、前記ケト基を有する樹脂バインダーの架橋剤としてジヒドロジド化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録材料。

20

【発明の効果】

【００１１】

本発明によれば、フォトライクな高い光沢と高いインク吸収性を有し、かつひび割れや折り割れが生じず、再資源化の適性を有するインクジェット記録材料を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１２】

本発明は、支持体として基紙に下塗り層を設けた下塗り塗工紙（以降、単に支持体という）を用いる。本発明の支持体は、その透気度が２００秒以上であり、好ましくは５００～３０００秒であり、より好ましくは７００～２５００秒である。

30

【００１３】

本発明における透気度は、紙パルプ技術協会規格のＪＡＰＡＮ ＴＡＰＰＩ紙パルプ試験方法Ｎｏ．５－２：２０００（紙及び板紙 平滑度及び透気度試験方法 第２部：王研法）に規定されている試験機を用いて測定した値（秒）を指す。

【００１４】

本発明は、ケト基を有する樹脂バインダーとその架橋剤を別々の層に含有させた状態で塗布することを特徴とする。即ち、無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダーを含有するインク受容層の下に、ケト基を有する樹脂バインダーの架橋剤（以降、単に架橋剤という）を含有する層を設ける。

【００１５】

40

インクジェット記録材料の製造時の塗工段階で、ケト基を有する樹脂バインダーと架橋剤が同一層に含有すると、反応速度が速い架橋剤を用いた場合は塗工液中で凝集物が発生したり、ゲル化を起こす等の不都合が生じる。従って、ケト基を有する樹脂バインダーを含有するインク受容層と支持体を構成する基紙との間に架橋剤を含有する層を設け、該架橋剤をインク受容層へ拡散させることによって、上述した不都合を起こさずにインク受容層を架橋することが可能となる。

【００１６】

しかしながら、本発明の支持体は基紙に下塗り層を設けたものであり、ポリオレフィン樹脂被覆紙のような耐水性支持体と違って、水が容易に浸透することから、塗布された架橋剤は基紙中に浸透しインク受容層の架橋に寄与せず、その結果、インク受容層にひび割

50

れが発生する等の問題が発生した。この課題は、支持体の透気度を200秒以上にするることによって解決することを見いだした。

【0017】

本発明において、支持体の透気度を200秒以上にするものの作用効果について詳細に述べる。透気度とは、基材における空気の通過しやすさを表すものであり、空気に関わらず、流体一般の通過しやすさの指標となる。支持体の透気性を高くする（本発明の透気度においては、数値を小さくする）と、支持体上に塗布された塗布液の支持体への浸透が起こりやすくなり、かかる場合、架橋剤の浸透及びインク受容層のバインダー成分の浸透が起こるため、インク受容層にひび割れが発生しやすくなる。支持体の透気性を低くした場合（透気度の数値が高くなる）、インク受容層塗布液あるいは中間層塗布液の浸透が抑制され、かかる塗布液中のバインダー成分や架橋剤が支持体に浸透することなく、インク受容層でひび割れの発生を防ぐことができる。

10

【0018】

本発明において、支持体の透気度を200秒以上とする手段については、（1）下塗り層の塗布液の主成分を樹脂バインダーとして、かかる塗布液を基紙に含浸させる方法、（2）下塗り層の塗布液の主成分を樹脂バインダーあるいは樹脂バインダーと顔料とし、かかる塗布液を基紙に塗布する方法がある。また、含浸・塗布操作に加えて、カレンダー処理、キャスト処理により、下塗り層の空隙を減じる手段を併用することもできる。

【0019】

バインダーを含浸させる方法としては、インクラインサイズプレス、ゲートロールサイズプレス、トランスファーロールサイズプレス、シムサイズプレス、ビルブレードサイズプレスなどのサイズプレスマシン、ダブルロール、タブ、ロール-ロッドなどの含浸装置で、基紙に比較的に低粘度のバインダー溶解液やエマルジョンを塗布・浸透させる方法を挙げることができる。バインダー、あるいは顔料とバインダーの混合物を塗布する方法としては、ダイレクトグラビアコート、オフセットグラビアコート、マイクログラビアコート、スリーロールコート、ブレードコート、ロッドコート、バーコート、エアナイフコート、カーテンコート、エクストルージョンバーコート、ボックスブレードコート、リップコート、コンマコート、ダイコートなどを挙げることができる。

20

【0020】

下塗り層として、含浸あるいは塗布するバインダーとしては、水溶性ポリマーもしくは親水性コロイド類、エマルジョン、ラテックス類が適している。水溶性ポリマーもしくは親水性コロイドとして、特開平1-266537号公報に記載もしくは例示の澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルロース系ポリマー、ザンサンガム等の多糖類、カゼインなどを挙げることができる。エマルジョン、ラテックス類として、石油樹脂エマルジョン、特開昭55-4027号公報、特開平1-180538号公報に記載もしくは例示のエチレンとアクリル酸（またはメタクリル酸）とを少なくとも構成要素とする共重合体のエマルジョンもしくはラテックス、スチレン-ブタジエン系、スチレン-アクリル系、酢酸ビニル-アクリル系、エチレン-酢酸ビニル系、ブタジエン-メチルメタクリレート系共重合体及びそれらのカルボキシ変性共重合体のエマルジョンもしくはラテックスを挙げることができる。

30

40

【0021】

下塗り層として、塗布する顔料としては、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、活性白土、カオリン、タルク、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、水酸化アルミニウムなどを挙げることができる。

【0022】

下塗り層において、樹脂バインダーと顔料の比率に関し、顔料（A）の樹脂バインダー（B）に対する質量比率A/Bは、好ましくは0～3の範囲であり、より好ましくは、0～2.5であり、特に好ましくは0～2の範囲である。

【0023】

下塗り層の塗布量は、好ましくは0.5～30 g/m²の範囲であり、より好ましくは

50

、 $1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、特に好ましくは、 $2 \sim 15 \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0024】

本発明のインクジェット記録材料は、無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダーを含有するインク受容層と支持体を構成する基紙との間に、架橋剤を含有する層を設ける。ここで、架橋剤を含有する層は、支持体を構成する下塗り層であってもよく、または下塗り層とインク受容層との間に中間層を設け、該中間層に架橋剤を含有させてもよい。本発明においては、中間層に架橋剤を含有させるのがより好ましい。本発明に用いる架橋剤はジヒドラジド化合物であり、以下に例示する。

【0033】

ジヒドラジド化合物；

カルボヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド等。

【0041】

ジヒドラジド化合物としてはアジピン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジドが好ましい。架橋剤の含有量は、 $0.02 \sim 2 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $0.05 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、特に $0.1 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【0042】

中間層には、親水性バインダーを含有するのが好ましい。かかる親水性バインダーとしては、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、多糖類等が挙げられる。中間層の塗布量は、 $0.1 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $0.3 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましく、特に $0.5 \sim 5 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【0043】

中間層には、界面活性剤、親水性バインダーの硬膜剤、pH調整剤、防腐剤等を含有することができる。中間層に無機微粒子を含有させる場合は、上記親水性バインダーに対して10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。中間層には無機微粒子は含有させないのが最も好ましい。

【0044】

本発明におけるインク受容層においては、平均二次粒子径が 500 nm 以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダーを含有し、中間層として、前記ケト基を有する樹脂バインダーの架橋剤を含有する。かかる構成により、フォトライクな高い光沢と高いインク吸収性を有し、折り割れの発生を防ぐことが可能となる。

【0045】

本発明のインク受容層に用いられる平均二次粒子径が 500 nm 以下の無機微粒子としては、非晶質合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン等公知の各種微粒子が挙げられるが、インク吸収性と生産性の点で非晶質合成シリカ、アルミナ又はアルミナ水和物が好ましい。

【0046】

非晶質合成シリカは、製造法によって湿式法シリカ、気相法シリカ、及びその他に大別することができる。湿式法シリカは、更に製造方法によって沈降法シリカ、ゲル法シリカ、ゾル法シリカに分類される。沈降法シリカは珪酸ソーダと硫酸をアルカリ条件で反応させて製造され、粒子成長したシリカ粒子が凝集・沈降し、その後濾過、水洗、乾燥、粉碎・分級の工程を経て製品化される。沈降法シリカとしては、例えば東ソーシリカ(株)からニップシールとして、(株)トクヤマからトクシールとして市販されている。ゲル法シリカは珪酸ソーダと硫酸を酸性条件下で反応させて製造する。熟成中に微小粒子は溶解し、他の一次粒子どうしを結合するように再析出するため、明確な一次粒子は消失し、内部空隙構造を有する比較的硬い凝集粒子を形成する。例えば、東ソーシリカ(株)からニップゲルとして、グレースジャパン(株)からサイロイド、サイロジェットとして市販されている。ゾル法シリカは、コロイダルシリカとも呼ばれ、ケイ酸ソーダの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾルを加熱熟成して得られ、例えば日産化

10

20

30

40

50

学工業（株）からスノーテックスとして市販されている。

【 0 0 4 7 】

気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル（株）からアエロジル、（株）トクヤマからQ Sタイプとして市販されている。

【 0 0 4 8 】

本発明には、特に気相法シリカが好ましく使用できる。本発明に用いられる気相法シリカの平均一次粒子径は30 nm以下が好ましく、より高い光沢を得るためには、15 nm以下が好ましい。更に好ましくは平均一次粒子径が3 ~ 15 nm（特に3 ~ 10 nm）でかつBET法による比表面積が200 m²/g以上（好ましくは250 ~ 500 m²/g）のものをを用いることである。なお、本発明でいう平均一次粒子径とは、微粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の一次粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子径として平均粒子径を求めたものであり、本発明でいうBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1 gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であってBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて表面積が得られる。

【 0 0 4 9 】

気相法シリカは、カチオン性化合物の存在下で分散するのが好ましい。分散された気相法シリカの平均二次粒子径は500 nm以下、好ましくは10 ~ 300 nm、更に好ましくは20 ~ 200 nmである。分散方法としては、通常のプロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモミキサー型攪拌等で気相法シリカと分散媒を予備混合し、次にボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機等を使用して分散を行うことが好ましい。なお、本発明でいう平均二次粒子径とは、得られた記録材料のインク受容層を電子顕微鏡で観察することにより、観察される分散された凝集粒子の粒子径の平均値を求めたものである。

【 0 0 5 0 】

本発明では、平均二次粒子径500 nm以下に粉碎した湿式法シリカも好ましく使用できる。本発明に用いられる湿式法シリカ粒子としては、平均一次粒子径50 nm以下、好ましくは3 ~ 40 nmであり、かつ平均凝集粒子径が5 ~ 50 μmである湿式法シリカ粒子が好ましく、これをカチオン性化合物の存在下で平均二次粒子径500 nm以下、好ましくは20 ~ 200 nm程度まで微粉碎した湿式法シリカ微粒子を使用することが好ましい。

【 0 0 5 1 】

通常の方法で製造された湿式法シリカは、1 μm以上の平均凝集粒子径を有するため、これを微粉碎して使用する。粉碎方法としては、水性媒体中に分散したシリカを機械的に粉碎する湿式分散法が好ましく使用できる。この際、分散液の初期粘度上昇が抑制され、高濃度分散が可能となり、粉碎・分散効率が上昇してより微粒子に粉碎することができることから、吸油量が210 ml / 100 g以下、平均凝集粒子径5 μm以上の沈降法シリカを使用することが好ましい。高濃度分散液を使用することによって、記録用紙の生産性も向上する。吸油量は、J I S K - 5 1 0 1の記載に基づき測定される。

【 0 0 5 2 】

本発明における平均二次粒子径が500 nm以下の湿式法シリカ微粒子を得る具体的な方法について説明する。まず、水を主体とする分散媒中にシリカ粒子とカチオン性化合物

10

20

30

40

50

を混合し、のこぎり歯状ブレード型分散機、プロペラ羽根型分散機、またはロータースター型分散機等の分散装置の少なくとも1つを用いて予備分散液を得る。必要であれば水分散媒中に適度の低沸点溶剤等を添加してもよい。シリカ予備分散液の固形分濃度は高い方が好ましいが、あまり高濃度になると分散不可能となるため、好ましい範囲としては15～40質量%、より好ましくは20～35質量%である。次に、シリカ予備分散液をより強い剪断力を持つ機械的手段にかけてシリカ粒子を粉碎し、平均二次粒子径が500nm以下の湿式法シリカ微粒子分散液が得られる。機械的手段としては公知の方法が採用でき、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドグラインダー等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機及び薄膜旋回型分散機等を使用することができる。

10

【0053】

上記気相法シリカ及び湿式法シリカの分散に使用するカチオン性化合物としては、カチオン性ポリマーを好ましく使用できる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合体、特開昭59-20696号、特開昭59-33176号、特開昭59-33177号、特開昭59-155088号、特開昭60-11389号、特開昭60-49990号、特開昭60-83882号、特開昭60-109894号、特開昭2-198493号、特開昭63-49478号、特開昭63-115780号、特開昭63-280681号、特開平1-40371号、特開平6-234268号、特開平7-125411号、特開平10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。特に、カチオン性ポリマーとしてジアリルアミン誘導体が好ましく用いられる。分散性および分散液粘度の面で、これらのカチオンポリマーの分子量は2,000～10万程度が好ましく、特に2,000～3万程度が好ましい。

20

【0054】

本発明に使用するアルミナとしては、酸化アルミニウムの型結晶である α -アルミナが好ましく、中でも γ -グループ結晶が好ましい。 α -アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で平均二次粒子径を500nm以下、好ましくは20～300nm程度まで粉碎したものが使用できる。

【0055】

本発明のアルミナ水和物は $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n = 1 \sim 3$) の構成式で表される。 n が1の場合がベーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が1より大きく3未満の場合が擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。本発明に使用されるアルミナ水和物の平均二次粒子径は500nm以下、好ましくは20～300nmである。

30

【0056】

本発明に用いられる上記のアルミナ、及びアルミナ水和物は、酢酸、乳酸、ぎ酸、硝酸等の公知の分散剤によって分散された分散液の形態から使用される。

【0057】

本発明のインク受容層において、平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子の含有量は、インク受容層の全固形分に対して50質量%以上であるのが好ましく、60質量%以上がより好ましく、特に65～90質量%の範囲が好ましい。

40

【0058】

本発明のインク受容層において、無機微粒子のバインダーとしてケト基を有する樹脂が用いられる。ケト基を有する樹脂バインダーは、ケト基を有するモノマーと他のモノマーを共重合する方法等によって合成することができる。ケト基を有するモノマーの具体例としては、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、4-ビニルアセトアセトアニリド、アセトアセチルアリルアミド等が挙げられる。また、ポリマー反応でケト基を導入してもよく、例えばヒ

50

ドロキシ基やアミノ基とジケテンとの反応等によってアセトアセチル基を導入することができる。ケト基を有する樹脂バインダーの具体例としては、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性セルロース誘導体、アセトアセチル変性澱粉、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール、特開平10-157283号公報に記載の樹脂バインダー等が挙げられる。本発明では、特にケト基を有する変性ポリビニルアルコールが好ましい。ケト基を有する変性ポリビニルアルコールとしては、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0059】

アセトアセチル変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールとジケテンの反応等の公知の方法によって製造することができる。アセトアセチル化度は0.1~20モル%が好ましく、更に1~15モル%が好ましい。ケン化度は80モル%以上が好ましく、更に85モル%以上が好ましい。重合度としては、500~5000のものが好ましく、特に2000~4500のものが更に好ましい。

【0060】

ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコールは、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体をケン化する等公知の方法によって製造することができる。ジアセトンアクリルアミド単位の含有量としては、0.1~15モル%の範囲が好ましく、更に0.5~10モル%の範囲が好ましい。ケン化度としては85モル%以上、重合度としては500~5000のものが好ましい。

【0061】

本発明ではケト基を有する樹脂バインダーに加えて、更に他の公知の水溶性ポリマーもしくは親水性コロイド類、エマルジョン、ラテックス類を使用しても良い。水溶性ポリマーもしくは親水性コロイドとして、特開平1-266537号公報に記載もしくは例示の澱粉系ポリマー、ポリビニルアルコール系ポリマー、ゼラチン系ポリマー、ポリアクリルアミド系ポリマー、セルロース系ポリマー、ザンサンガム等の多糖類、カゼイン、キトサンなどを挙げることができ、エマルジョン、ラテックス類として、石油樹脂エマルジョン、特開昭55-4027号公報、特開平1-180538号公報に記載もしくは例示のエチレンとアクリル酸（またはメタクリル酸）とを少なくとも構成要素とする共重合体のエマルジョンもしくはラテックス、スチレン-ブタジエン系、スチレン-アクリル系、酢酸ビニル-アクリル系、エチレン-酢酸ビニル系、ブタジエン-メチルメタクリレート系共重合体及びそれらのカルボキシ変性共重合体のエマルジョンもしくはラテックスを挙げることができる。

【0062】

この際光沢性の点で、ケト基を有する樹脂バインダーと相溶性の高い樹脂バインダーを併用することが好ましい。ケト基を有する変性ポリビニルアルコールを使用する場合、完全または部分ケン化ポリビニルアルコール、またはカチオン変性ポリビニルアルコールが好ましく併用できる。特に、ケン化度が80%以上で、平均重合度200~5000のものが好ましく使用できる。

【0063】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1~3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0064】

ケト基を有する樹脂バインダーと他の樹脂バインダーを併用する場合、他の樹脂バインダー（B）のケト基を有する樹脂バインダー（A）に対する比率（B/A）は、1/1以下が好ましく、1/2以下がより好ましい。

【0065】

インク受容層におけるケト基を有する樹脂バインダーの含有量は、前述した平均二次粒子径が500nm以下の無機微粒子に対して5~40質量%の範囲が好ましく、特に10

10

20

30

40

50

～ 30 質量% が好ましい。

【0066】

インク受容層の乾燥塗布量は、平均二次粒子径が 500 nm 以下の無機微粒子に換算して 10 ～ 50 g / m² の範囲が好ましく、12 ～ 40 g / m² の範囲がより好ましく、特に 15 ～ 30 g / m² の範囲が好ましい。インク受容層には更に、カチオン性ポリマー、防腐剤、界面活性剤、着色染料、着色顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH 調節剤などを添加することもできる。

【0067】

本発明において、インク受容層には、反応速度の速い架橋剤（例えばジヒドラジド化合物）は実質的に含有しないのが好ましい。ここで実質的に含有しないとは、インク受容層の塗工液が凝集物を生じたり、あるいはゲル化を起こす程度の量は含有しないという意味である。

【0068】

本発明のインクジェット記録材料を得るための製造方法について説明する。本発明の一つの態様である、支持体を構成する下塗り層に架橋剤を含有させる場合は、架橋剤を含有する下塗り層を基紙に含浸もしくは塗布し、乾燥して支持体を作製し、該支持体上にインク受容層を塗布する。

【0069】

架橋剤を含有する中間層を支持体上に設ける態様については、支持体上に中間層を塗布し乾燥した後にインク受容層を塗布する方法、または中間層を塗布した後に中間層が未乾燥の状態でインク受容層をタンデム塗布（塗布と塗布の間にウェブの巻き取り工程は含まず、同一ライン上で連続して2つの塗布をする方式）する方法がある。

【0070】

塗布方式に関しては、インク受容層、中間層ともに、スライドビードコータ、カーテンコータ、エクストルージョンコータ、エアナイフコータ、グラビアロールコータ、マイクログラビアコータ、スリーロールコータ、ブレードコータ、リップコータ、ボックスブレードコータ、ロッドコータ、バーコータ等を用いることができる。

【0071】

本発明の層構成を用いることによって、塗布後高温で乾燥しても風紋やひび割れ等の表面欠陥が発生しないので、乾燥効率が大幅に向上し、その結果生産効率が向上する。

【0072】

本発明において、下塗り層もしくは中間層に含有する架橋剤は、インク受容層の塗布乾燥時にインク受容層に拡散する。従って、下塗り層あるいは中間層における架橋剤の上述した添加量は、塗布液の製造時における添加量を意味するものであって、塗布乾燥して出来上がったインクジェット記録材料における含有量を意味するものではない。また、前述したインク受容層には架橋剤は含有しない方が好ましいという意味も、インク受容層の塗布液の段階のことを意味する。従って、本発明のインクジェット記録材料は、架橋剤を含有する下塗り層あるいは中間層の塗布液と、平均二次粒子径が 500 nm 以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダーを含有するインク受容層の塗布液とを支持体上に塗布して得られたものである。

【0073】

本発明に用いられる基紙は、通常の天然パルプを主成分とする天然パルプ紙が好ましい。また、天然パルプと合成パルプ、合成繊維とからなる混抄紙でもよい。それらの天然パルプとしては、特開昭 58 - 37642 号公報、特開昭 60 - 67940 号公報、特開昭 60 - 69649 号公報、特開昭 61 - 35442 号公報等に記載もしくは例示してあるような適切に選択された天然パルプを用いるのが有利である。天然パルプは塩素、次亜塩素酸塩、二酸化塩素漂白の通常の漂白処理並びにアルカリ抽出もしくはアルカリ処理および必要に応じて過酸化水素、酸素などによる酸化漂白処理など、およびそれらの組み合わせ処理を施した針葉樹パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹広葉樹混合パルプの木材パルプが有

10

20

30

40

50

利に用いられ、また、クラフトパルプ、サルファイトパルプ、ソーダパルプなどの各種のものを用いることができる。これらの基紙の坪量は、 $50 \sim 250 \text{ g/m}^2$ の範囲のものが好ましく使用される。

【0074】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部及び％は質量部、質量％を示す。

【実施例1】

【0075】

《本発明1の記録材料の作製》

<支持体1の作製>

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)をカナディアンスタンダードフリーネスで320mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.35％、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ0.8％、カチオン化澱粉を対パルプ1.7％、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.35％添加し、水で希釈して1.2％スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量150 g/m^2 になるように抄造し、乾燥調湿して基紙とした。

【0076】

得られた基紙に、下記の下塗り層塗布液1(50.1％)を、乾燥後の塗布量が3.5 g/m^2 になるように、ブレードコータを用いて塗布し、乾燥し、150 のソフトニップカレンダーにより平滑処理し、支持体1を得た。得られた支持体1の透気度を測定したところ、221秒であった。

【0077】

<下塗り層塗布液1>

スチレン-ブタジエンラテックス(ガラス転移温度+2)

100部

【0078】

上記で作製した支持体1に、下記の間層塗布液1を、乾燥後の塗布量が、0.65 g/m^2 になるようにマイクログラビアコータを用いて、塗布・乾燥した。該中間層の上に、下記のアクリル受容層塗布液1をシリカ微粒子の塗布量が27 g/m^2 になるようにスライドビード塗布方式により塗布し、直ぐに、80 で15秒間加熱して塗布液をゲル化させ、次いで50 、及び70 の空気を順次吹き付けて乾燥し、本発明1のインクジェット記録材料を得た。

<中間層塗布液1>

アジピン酸ジヒドライド

85部

ザンサンガム

15部

水中で分散し、4％濃度に調整した。

【0079】

<シリカ分散液1の作製>

水にジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー(分子量9,000)4部と気相法シリカ(平均一次粒子径7nm、比表面積300 m^2/g)100部を添加し予備分散液を作製した後、高圧ホモジナイザーで処理して、固形分濃度20％のシリカ分散液1を作製した。

【0080】

<インク受容層塗布液1>

シリカ分散液1 (シリカ固形分として) 100部

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 23部

(アセトアセチル化度3％、ケン化度98％、平均重合度2350)

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3部

ノニオン性界面活性剤 0.4部

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

【0081】

10

20

30

40

50

シリカ分散液 1 と水に溶解した他の薬品を 40 で混合して、固形分濃度が 14 % のインク受容層塗布液 1 を作製した。

【0082】

《本発明 2 の記録材料の作製》

インク受容層塗布液を下記のインク受容層塗布液 2 に変更する以外は、本発明 1 と同様にして作製した。

【0083】

<インク受容層塗布液 2>

アルミナ分散液（擬ペーマイト）（アルミナ固形分として）100部

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 21部

（アセトアセチル化度 3 %、ケン化度 98 %、平均重合度 2350）

ノニオン性界面活性剤 0.4部

（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）

固形分濃度が 21 % のインク受容層塗布液 2 を作製した。

【0084】

《本発明 3 の記録材料の作製》

本発明 1 と同様の方法で得られた基紙に、下記下塗り層塗布液 2（61.5 %）を、乾燥後の塗布量が、 4.8 g/m^2 になるように、ブレードコートを用いて塗布し、乾燥し、150 のソフトニップカレンダーにより平滑処理し、支持体 2 を得た。得られた支持体 2 の透気度を測定したところ、860 秒であった。

<下塗り層塗布液 2>

市販 1 級カオリン 50部

市販紡錘状軽質炭酸カルシウム 50部

スチレン - ブタジエンラテックス（ガラス転移温度 + 2）70部

【0085】

支持体 2 に、本発明 1 と同様にして中間層とインク受容層を設けて、本発明 3 のインクジェット記録材料を得た。

【0086】

《比較 1 の記録材料の作製》

<ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製>

本発明 1 と同一の方法で得た基紙に、密度 0.918 g/cm^3 の低密度ポリエチレン 100部の樹脂に対して、10部のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を 320 で熔融し、200 m/分で厚さ $35 \mu\text{m}$ になるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆し、表面とした。もう一方の面には密度 0.962 g/cm^3 の高密度ポリエチレン樹脂 70部と密度 0.918 g/cm^3 の低密度ポリエチレン樹脂 30部のブレンド樹脂組成物を同様に 320 で熔融し、厚さ $30 \mu\text{m}$ になるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆し、裏面とした。

【0087】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙の表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成のプライマー層をゼラチンが 50 mg/m^2 （約 $0.05 \mu\text{m}$ ）となるように塗布乾燥して支持体を作製し、ポリオレフィン樹脂被覆支持体とした。得られたポリオレフィン樹脂被覆支持体の透気度を測定したところ、3000 秒以上（透気性がほとんどないため、3000 秒にて測定打ち切り）であった。

<プライマー層>

石灰処理ゼラチン 100部

スルフォコハク酸 - 2 - エチルヘキシルエステル塩 2部

クロム明ばん 10部

【0088】

上記ポリオレフィン樹脂被覆支持体に、本発明 1 と同一の方法で、中間層およびインク

10

20

30

40

50

受容層を設けて、比較 1 のインクジェット記録材料を得た。

【 0 0 8 9 】

《比較 2 の記録材料の作製》

下塗り層を設けた後に、ソフトニップカレンダー処理を行わなかった以外は、本発明 1 と同様の方法で、比較 2 のインクジェット記録材料を得た。なお、この支持体の透気度は、174 秒であった。

【 0 0 9 0 】

《比較 3 の記録材料の作製》

インク受容層塗布液を下記のインク受容層塗布液 3 に変更する以外は、本発明 1 と同様にして作製した。但し、インク受容層塗布液 3 を塗布後、直ぐに 0 にて 15 秒間冷却し塗布液を増粘させ、ついで 40 の空気を吹き付けて乾燥した。

10

【 0 0 9 1 】

<インク受容層塗布液 3>

シリカ分散液 1 (シリカ固形分として) 100 部

ポリビニルアルコール 23 部

(ケン化度 88%、平均重合度 3500)

ほう酸 5 部

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3 部

ノニオン性界面活性剤 0.4 部

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

20

【 0 0 9 2 】

《比較 4 の記録材料の作製》

本発明 3 と同一の方法で作製した支持体 2 に、下記のインク受容層塗布液 4 を塗布する以外は本発明 3 と同様にして作製した。但し、インク受容層塗布液 4 を塗布後、直ぐに 0 にて 15 秒間冷却し塗布液を増粘させ、ついで 40 の空気を吹き付けて乾燥した。

【 0 0 9 3 】

<インク受容層塗布液 4>

シリカ分散液 1 (シリカ固形分として) 100 部

ポリビニルアルコール 23 部

(ケン化度 88%、平均重合度 3500)

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3 部

ノニオン性界面活性剤 0.4 部

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

30

【 0 0 9 4 】

《比較 5 の記録材料の作製》

本発明 3 と同一の方法で、支持体 2 を得た。得られた支持体 2 上に、中間層は設けずにインク受容層塗布液 1 を塗布し、直ぐに 0 にて 15 秒間冷却し塗布液を増粘させ、ついで 40 の空気を吹き付けて乾燥し、比較 5 のインクジェット記録材料を得た。

【 0 0 9 5 】

《比較 6 の記録材料の作製》

40

本発明 3 と同一の方法で、支持体 2 を得た。得られた支持体 2 上に、中間層を設けずにインク受容層塗布液 3 を塗布し、直ぐに 0 にて 15 秒間冷却し塗布液を増粘させ、ついで 40 の空気を吹き付けて乾燥し、比較 6 のインクジェット記録材料を得た。

【 0 0 9 6 】

得られた各々のインクジェット記録材料について下記の評価を行った。その結果を表 1 に示す。尚、インク受容層のシリカ微粒子の平均二次粒子径は、シリカ分散液 1 を用いたものはいずれも 80 nm であった。アルミナ分散液を用いたものは、120 nm であった。

【 0 0 9 7 】

<ひび割れの評価>

50

インク受容層の表面を観察し、以下の基準で評価した。

：ひび割れが全くなく、均一な塗布面である。

：目視では判別し難いくらいの小さいひび割れが発生している。

×：目視で明らかに判別できる大きなひび割れが発生している。

【 0 0 9 8 】

< 白紙光沢 >

記録材料の印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

：高い光沢感がある。

×：光沢感がない。

【 0 0 9 9 】

< インク吸収性 >

市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製、PM - 880C）にて、レッド、ブルー、グリーン、ブラックのベタ印字を行い、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

：全く転写しない。

：印字部全体に薄い転写が観察される。

×：印字部全体に濃い転写が観察される。

【 0 1 0 0 】

< 折り割れ性 >

記録材料を印字面を上にして直径1インチの筒に巻き付けたときに、表面に割れが生じるかどうかを観察した。なお、記録材料表面に元々ひび割れが発生しているものについては評価しなかった（表には - で示す）。

：割れが生じない。

×：割れが生じる。

【 0 1 0 1 】

< 塗布欠陥 >

記録材料を100m²作製した時に、3mm以上の部分欠陥及び塗布ムラの発生状況を目視にて観察し、下記基準にて比較した。なお、記録材料表面に元々ひび割れが発生しているものについては評価しなかった（表には - で示す）。

：部分欠陥が1個以下であり、塗布ムラも全くないか、あるいは塗布幅方向に対して5%未満のごくわずかなレベルである。

：部分欠陥が2～10個の範囲であるか、または塗布ムラが塗布幅方向に対して5%以上20%未満の幅で確認される。

×：部分欠陥が11個以上であるか、または塗布ムラが塗布幅方向に対して20%以上の幅で確認される。

【 0 1 0 2 】

< インク受容層の耐水性 >

記録材料表面に水滴を落とし、1分間放置後表面を擦り表面状態を観察した。なお、記録材料表面に元々ひび割れが発生しているものに関しては測定を行わなかった（表には - で示す）。

：変化なし。

：インク受容層の一部が削り取られ、光沢が低下した状態となる。

×：インク受容層の大部分が削り取られた状態となる。

【 0 1 0 3 】

< 記録材料の離解性 >

記録材料を、記録材料の重量の100倍の水中に浸し、再生紙離解用ミキサーにて、1分間、破碎・混合し、75メッシュのステンレス網にて抄きとって、離解性を観察した。

：離解が十分で、再利用可能である。

：部分的に結着セグメントが観察され、再利用のためにはセグメント除去は必要。

10

20

30

40

50

×：未離解部分が多く、再利用が困難あるいは不可能。

【 0 1 0 4 】

【表 1】

記録材料	ひび割れ	白紙光沢	インク吸収	折割れ	塗布欠陥	離解性
本発明 1	○	○	○	○	○	○
本発明 2	○	○	○	○	○	○
本発明 3	○	○	○	○	○	○
比較 1	○	○	○	○	○	×
比較 2	×	×	○	—	—	○
比較 3	×	×	○	—	—	○
比較 4	×	×	×	—	—	○
比較 5	×	×	×	—	—	○
比較 6	○	×	○	×	○	○

10

【 0 1 0 5 】

本発明では、ひび割れの発生、白紙光沢の低下を招くことなく、また、良好なインク吸収性を有し、耐折り割れに優れ、塗布欠陥が無く、離解性を確保することができる。

【実施例 2】

【 0 1 0 6 】

20

《本発明 4 の記録材料の作製》

本発明 1 と同一の方法で得た基紙に、下記配合の下塗り層塗布液 3 を、乾燥後の塗布量が、 4.1 g/m^2 になるように、ロッドバーコータを用いて塗布、乾燥し、150 のソフトニップカレンダーにより平滑処理し、支持体 4 を得た。得られた支持体 4 の透気度は 225 秒であった。

< 下塗り層塗布液 3 >

スチレン - ブタジエンラテックス (ガラス転移温度 + 2)

100 部

アジピン酸ジヒドラジド

17 部

塗布液の濃度は、20 % になるように調整した。

【 0 1 0 7 】

30

支持体 4 上に、中間層を設けずに本発明 1 のインク受容層塗布液 1 を同様に設けて、本発明 4 のインクジェット記録材料を得た。

【 0 1 0 8 】

《本発明 5 の記録材料の作製》

本発明 4 と同一の方法で作製した支持体 4 に、中間層を設けずに本発明 2 のインク受容層塗布液 2 を同様に設けて、本発明 5 のインクジェット記録材料を得た。

【 0 1 0 9 】

《本発明 6 の記録材料の作製》

本発明 1 と同一の方法で得た基紙に、下記配合の下塗り層塗布液 4 を、乾燥後の塗布量が、 5.8 g/m^2 になるように、ロッドバーコータを用いて塗布、乾燥し、150 のソフトニップカレンダーにより平滑処理し、支持体 5 を得た。得られた支持体 5 の透気度は 890 秒であった。

40

< 下塗り層塗布液 4 >

市販 1 級カオリン

50 部

市販紡錘状軽質炭酸カルシウム

50 部

スチレン - ブタジエンラテックス (ガラス転移温度 + 2)

70 部

アジピン酸ジヒドラジド

28 部

塗布液の濃度は、32 % になるように調整した。

【 0 1 1 0 】

支持体 5 上に、中間層を設けずに本発明 1 のインク受容層塗布液 1 を同様に設けて、本

50

発明 6 のインクジェット記録材料を得た。

【 0 1 1 1 】

《 比較 7 の記録材料の作製 》

下塗り塗布層を設けた後に、ソフトニップカレンダー処理を行わなかった以外は、本発明 4 と同様の方法で、比較 7 のインクジェット記録材料を得た。なお、下塗り層を設けた後の支持体の透気度は、177 秒であった。

【 0 1 1 2 】

《 比較 8 の記録材料の作製 》

本発明 6 と同一の方法で、支持体 5 を得た。支持体 5 上に、比較 4 と同一の方法で、支持体 5 上に、インク受容層を設け、比較 8 のインクジェット記録材料を得た。

10

【 0 1 1 3 】

【 表 2 】

記録材料	ひび割れ	白紙光沢	インク吸収	折割れ	塗布欠陥	離解性
本発明 4	○	○	○	○	○	○
本発明 5	○	○	○	○	○	○
本発明 6	○	○	○	○	○	○
比較 7	×	×	○	—	—	○
比較 8	×	×	×	—	—	○

20

【 0 1 1 4 】

本発明では、ひび割れの発生、白紙光沢の低下を招くことなく、また、良好なインク吸収性を有し、耐折り割れに優れ、塗布欠陥が無く、離解性を確保することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第03/101745(WO,A1)

特開2004-114457(JP,A)

特開2003-001928(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B41M 5/00

B41J 2/01

B41M 5/50

B41M 5/52